



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11231127 A**(43) Date of publication of application: **27 . 08 . 99**

(51) Int. Cl. **G02B 5/28**  
**B32B 9/00**  
**G02B 1/11**  
**G09F 9/00**  
**H01J 11/02**

(21) Application number: **10085145**(22) Date of filing: **18 . 02 . 98**(71) Applicant: **OIKE IND CO LTD**(72) Inventor: **YANAGIMACHI MOTONARI**  
**OKUYAMA DAISUKE**(54) **ANTIREFLECTION FILM**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To satisfy both of adhesion strength and surface hardness by forming a specified inorg. optical thin film nearest to a transparent plastics film when plural inorg. optical thin films are formed.

**SOLUTION:** In the process of forming inorg. optical thin film layers on a transparent plastics film or a transparent plastics film with a base coat, SiOXNY is

first deposited on the transparent plastics film or the transparent plastics film with a base coat. The obtd. film has  $\leq 1.0\%$  reflectance at 550 nm wavelength. X and Y in SiOXN are preferably controlled to satisfy  $0.1 \leq X/Y \leq 10$ , and more preferably  $0.5 \leq X/Y \leq 5.0$ , and further preferably  $1.0 \leq X/Y \leq 4.0$ . Moreover, one of the plural inorg. optical thin films is an indium tin oxide thin film having  $\geq 50.1$  nm film thickness.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-231127

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 2 B 5/28		G 0 2 B 5/28
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00 A
G 0 2 B 1/11		G 0 9 F 9/00 3 1 8 A
G 0 9 F 9/00	3 1 8	H 0 1 J 11/02 Z
H 0 1 J 11/02		G 0 2 B 1/10 A
審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 4 頁)		

(21) 出願番号 特願平10-85145

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月18日

(71) 出願人 000235783

尾池工業株式会社

京都府京都市下京区仏光寺通西洞院西入木

賊山町181番地

(72) 発明者 柳町 元成

京都府京都市伏見区竹田向代町125 株式

会社尾池開発研究所内

(72) 発明者 奥山 大介

京都府京都市伏見区竹田向代町125 株式

会社尾池開発研究所内

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルム

(57) 【要約】

【課題】 密着力と表面硬度に優れた各種表示体に使用される反射防止フィルムを提供する。

【解決手段】 透明プラスチックフィルム基材上に、ハードコート層を介して、複数の無機光学薄膜を積層した反射防止フィルムであって、該複数の無機光学薄膜のうち、透明プラスチックフィルム基材に最近接した無機光学薄膜が、S i O<sub>x</sub>N<sub>y</sub>である反射防止フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明プラスチックフィルム①上に複数の無機光学薄膜（②③④⑤……）が設けられた反射防止フィルムであって、複数の無機光学薄膜のうち、透明プラスチックフィルム①に最も近接して設けられている無機光学薄膜②が  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 2】 550 nm における反射率が 1.0% 以下である請求項 1 記載の反射防止フィルム。

【請求項 3】 薄膜②の  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  が  $X/Y=10.0$  から  $X/Y=0.1$  である  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  である請求項 1 記載の反射防止フィルム。

【請求項 4】 複数の無機光学薄膜のうちの一が、酸化インジウム錫系薄膜であって、その膜厚が 50.1 nm（501 オングストローム）以上である請求項 1 記載の反射防止フィルム。

【請求項 5】 透明プラスチックフィルム①にあらかじめハードコート膜が形成され、その上に複数の無機光学薄膜が設けられた請求項 1 記載の反射防止フィルム。

【請求項 6】 複数の無機光学薄膜の上にさらに、珪素とフッ素とを含有するシリコン・フッ素系コート剤のコート膜が形成されている請求項 1 記載の反射防止フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、密着力や表面硬度に優れた、LCD や CRT、プラズマディスプレイ等の表示体の表面反射を低減させる反射防止フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 透明プラスチックフィルムに直接またはハードコート層を介して、複数の無機光学薄膜を積層した反射防止フィルムは LCD や CRT、プラズマディスプレイ等の表示体の表面反射を低減させる反射防止フィルムとして多用され、これらの層構成も多数提案されている。これらの従来提案されている反射防止フィルムは、実用上、基材としての透明プラスチックフィルムと、または透明プラスチックフィルム上に設けられたハードコート層と、無機光学薄膜積層との密着性が不十分である場合が多く、また前記の密着力が十分な場合でも該反射防止フィルムの表面硬度が不十分のため、傷、割れ等の不良が発生する場合が多かった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 密着力を向上させるため無機光学薄膜積層体の下地として基材としての透明プラスチックフィルムに、有機系や無機系のプライマー層を設けることも提案されているが、それらのうち、代表的なアルコキシシラン加水分解縮合樹脂、メラミン樹脂、チタネート系化合物からのものがあるが、密着力は或程度向上するが表面硬度が不十分である。

【0004】 また、硬度の高い無機薄膜層としてよく知られている窒化チタン、窒化珪素、ジルコニア、アルミナ、等が無機光学薄膜積層体の下地として基材としての透明プラスチックフィルムに施した場合には、表面硬度において満足し得るものが得られても、無機光学薄膜積層体と下地との密着力において満足し得るものがなかった。さらに、透明プラスチックフィルムや下地の表面をグロー放電等でプラズマ処理した後無機光学薄膜積層体を設けることも提案されているが、密着力の向上は見られても、表面硬度において不満足な場合が多かった。本発明は、前記の密着力と表面硬度とを同時に満足する無機光学薄膜積層体を利用した反射防止フィルムを提供せんとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、透明プラスチックフィルム上に複数の無機光学薄膜が設けられた反射防止フィルムであって、複数の無機光学薄膜のうち透明プラスチックフィルムに最も近接して設けられている無機光学薄膜が  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  であることを特徴とする反射防止フィルムであり、550 nm における反射率が 1.0% 以下である前記の反射防止フィルムであり、薄膜  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  が  $X/Y=10.0$  から  $X/Y=0.1$  である  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  である前記の反射防止フィルムである。

【0006】 また、複数の無機光学薄膜のうちの一が、酸化インジウム錫系薄膜であって、その膜厚が 50.1 nm 以上である前記の反射防止フィルムであり、透明プラスチックフィルムにあらかじめハードコート膜が形成され、その上に複数の無機光学薄膜が設けられた前記の反射防止フィルムであり、複数の無機光学薄膜の上にさらに、珪素とフッ素とを含有するシリコン・フッ素系コート剤のコート膜が形成されている前記の反射防止フィルムである。本発明は、透明プラスチックフィルムまたは下地を設けた透明プラスチックフィルム上に無機光学薄膜積層を設けてなる反射防止フィルムにおいて、無機光学薄膜積層のうち透明プラスチックフィルム側に最も近接する無機光学薄膜を  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  とする、密着力と表面硬度とを同時に満足する反射防止フィルムである。本発明の反射防止フィルムは 550 nm における反射率が 1.0% 以下であり、好ましくは 0.7% 以下であり、更に好ましくは 0.5% 以下のものである。

## 【0007】

【発明の実施態様】 本発明における透明プラスチックフィルムとしては、透明性のある無機光学薄膜積層時に、寸法的にも、化学的にも耐え得るものであれば特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、（メタ）アクリロニトリルフィルム、ポリエテルサルホンフィルム、ポリフェニレンスルフィドフ

ルム、等が挙げられる。これらのフィルムは、透明性において優れた値を有するものたとえば全光透過率で85%以上のもの、また耐熱性においても150℃での収縮率が全方向で2%以下のもの、また光学的に異方性のないもの、が好適に使用される。

【0008】本発明においては、上記の透明プラスチックフィルムに直接無機光学薄膜積層体を設けてもよいが、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂、アルコキシシラン加水分解縮合系樹脂、メラミン系樹脂、チタネート系化合物からのもの等のハードコート層を予め設けその上に、無機光学薄膜積層体を設ける方が好ましい場合が多い。これらハードコート層の形成は、従来公知の樹脂を公知の方法で施せばよいが、これらのハードコート層の硬度は鉛筆硬度で2H以上であることが好ましい。これらのハードコート層形成のための材としては、(メタ)アクリレート系アルコール変性多官能化合物、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1,6-ヘキサジオール(メタ)アクリレート等、があげられるがこれらに限定されるものではない。

【0009】透明プラスチックフィルムまたは下地を設けた透明プラスチックフィルム上に無機光学薄膜積層を設けるが、これらの表面を無機光学薄膜を設けるに先立って予めプラズマ処理、イオンボンバード処理、コロナ放電処理などを施し、密着性を更に高めてもよいことは勿論である。ついで、透明プラスチックフィルムまたは下地を設けた透明プラスチックフィルム上に無機光学薄膜積層を設けるが、透明プラスチックフィルムまたは下地を設けた透明プラスチックフィルム上に、最初にSiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>設けることが必須である。該SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>薄膜を設ける方法は、CVD、EB蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、等があるが、例えばスパッタリングによりSiO<sub>2</sub>、またはSiOとSiO<sub>2</sub>混合物などのSi酸化物をターゲットとして用い、窒素雰囲気下でSiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>薄膜を設ける方法である。該薄膜において、X/Y=10.0からX/Y=0.1であるSiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>であることが好ましく、より好ましくはX/Y=5.0からX/Y=0.5であるSiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>であり、さらに好ましくはX/Y=4.0からX/Y=1.0であるSiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>である。

【0010】X/Yが10.0を超える場合は、密着力は満足し得るが表面硬度において不満足に成る場合がある。またからX/Yが0.1に満たないときには、表面硬度において満足であるが密着力において不満足な場合がある。該SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>薄膜の厚さは、0.5nmから200nmであり、好ましくは2.0nmから100nmであり、これらの厚さは他の無機光学薄膜との組み合わせによって最適な反射防止フィルムとなるように適宜選択使用される。SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>薄膜上に、他の無機光学薄膜

を順次スパッタリング等の手段によって形成するが、これらの無機光学薄膜は、透明プラスチックフィルムまたは下地を設けた透明プラスチックフィルムの屈折率をn<sub>B</sub>とし、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>薄膜の屈折率をn<sub>1</sub>、順次該SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>薄膜うえに設けられる無機光学薄膜の屈折率をn<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>、n<sub>4</sub>、そして最外層の無機光学薄膜(後に記載する防汚染コート層がある場合はこの防汚染コート層を含んだ最外層の無機光学薄膜)の屈折率をn<sub>9</sub>とした時、n<sub>9</sub><n<sub>B</sub>≤n<sub>1</sub><n<sub>2</sub><n<sub>3</sub><n<sub>4</sub>の関係(すなわち、前記の順に屈折率が大きくなる関係で、n<sub>B</sub>とn<sub>1</sub>とは同値でもよい関係である)となる無機光学薄膜であって本発明の主旨を損なわないものであれば特に限定されるものではない。それらの無機光学薄膜としては、TiO<sub>2</sub>、TiN<sub>x</sub>、SiO<sub>x</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgF<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、等が挙げられ(X、Y、Zは、0.1から4の数字である)これらの厚さは0.5nmから200nmから選定され、本発明の主旨を損なわないものであれば特に限定されるものではない。

【0011】これらのSiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>薄膜上に設けられる他の無機光学薄膜のうち、透明導電性薄膜を設けることが好ましく、この透明導電性薄膜としては好ましくは酸化インジウム・錫系化合物からの薄膜であるが、前記の関係と主旨を損なわないものであればよく、たとえば酸化亜鉛・アルミ系、酸化インジウム・亜鉛系、酸化錫等の化合物からのものである。該透明導電性薄膜を設けることによって、反射防止フィルムの帯電性が改良され、電磁波シールド性も付与され、実用上好ましい反射防止フィルムが得られる。該透明導電性薄膜の厚さは特に限定されるものではないが、好ましくは50.1nm以上であり、その表面抵抗値として1キロΩ/□以下好ましくは500Ω/□以下である。

【0012】本発明においては、最外層の無機光学薄膜を設けることによって、無機光学薄膜積層の形成が終了し、反射防止フィルムとしての反射防止機能を満足し得る、かつ密着性、表面硬度の両方を満足し得る反射防止フィルムが得られるが、実用上表示体で使用された時のために、最外層の無機光学薄膜の上にさらに公知のフッ素系コート剤、シリコン系コート剤、シリコン・フッ素系コート剤等の防汚染コート層を設けることが好ましく、なかでもシリコン・フッ素系コート剤が好ましく適用される。これらの防汚染コート層の厚さは、好ましくは100nm以下で、より好ましくは10nm以下であり、さらに好ましくは5nm以下である。これらの防汚染コート層の厚さが100nmを超えるときは、防汚染性の初期値は優れているが、耐久性において劣るものとなる。防汚染性とその耐久性のバランスから5nm以下が最も好ましい。

【0013】

【実施例】 \*\*実施例1

厚さ175ミクロンのポリエチレンテレフタレートフィ

ルムに、アクリレート系アルコール変性多官能化合物を主材とする塗布液を塗布・予備乾燥・紫外線硬化して厚さ5ミクロンのハードコート層を形成し、該層をアルゴンガス下、圧力2Paから6Paで、対向する電極に直流1kVを加えてグロー放電処理し、該処理を施したハードコート層上に、最初の無機光学薄膜として、 $\text{SiO}_2\text{N}_2$ の膜を、ついで酸化インジウム・錫系化合物（ITO）からの薄膜を、最外層の膜として $\text{SiO}_2$ 膜を、スパッタリングで、それぞれの膜厚が、 $\text{SiO}_2\text{N}_2$ の膜で57nm、ITOからの薄膜で100nm、 $\text{SiO}_2$ 膜で85nmとなるように製膜した。

#### 【0014】\*\*実施例2

厚さ80ミクロンのハードコート層付（厚さ5ミクロン）トリアセチルセルロースフィルムに、最初の無機光学薄膜として、 $\text{SiO}_2\text{N}_2$ の膜を、ついで酸化インジウム・錫系化合物（ITO）からの薄膜を、ついで $\text{TiO}_2$ の膜を、最外層の膜として $\text{SiO}_2$ 膜を、EB蒸着で、それぞれの膜厚が、 $\text{SiO}_2\text{N}_2$ の膜で23nm、ITOからの薄膜で60nm、 $\text{TiO}_2$ の膜で48nm、MgF膜で100nmとなるように製膜した。

#### 【0015】\*\*実施例3

厚さ188ミクロンのポリエチレンテレフタレートフィルムに、アクリレート系アルコール変性多官能化合物を主材とする塗布液を塗布・予備乾燥・紫外線硬化して厚さ5ミクロンのハードコート層を形成し、該ハードコート層上に、最初の無機光学薄膜として、 $\text{SiO}_2\text{N}_2$ の膜を、ついで酸化インジウム・錫系化合物（ITO）からの薄膜を、ついで $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の膜を、最外層の膜として $\text{SiO}_2$ 膜を、スパッタリングで、それぞれの膜厚が、 $\text{SiO}_2\text{N}_2$ の膜で23nm、ITOの薄膜で60nm、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の膜で53nm、 $\text{SiO}_2$ 膜で90nmとなるように製膜した。得られた前記の反射防止フィルムの、最外層の膜として $\text{SiO}_2$ 膜上に、シリコン・フッ素系防汚染剤である、パーフルオロアルキル基含有シリコン系化合物を、厚さ3.0nmとなるように塗布乾燥硬化せ\*

\*しめて防汚染層を形成した。

#### 【0016】\*\*比較例1

実施例3の $\text{SiO}_2\text{N}_2$ の膜を $\text{SiO}_2$ 膜に変更した以外は実施例3と同様にして反射防止フィルムを得た。

#### 【0017】\*\*比較例2

実施例3の $\text{SiO}_2\text{N}_2$ の膜を $\text{ZrO}_2$ 膜に変更した以外は実施例3と同様にして反射防止フィルムを得た。

#### 【0018】\*\*比較例3

実施例3の $\text{SiO}_2\text{N}_2$ の膜を $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜に変更した以外は実施例3と同様にして反射防止フィルムを得た。

【0019】前記の実施例、比較例の評価結果、反射率、密着性、表面硬度の順に下記する。尚、反射率は550nm波長での入射角5度の反射率を、密着性はJISによるセロテープ剥離基盤目テストの測定値を、表面硬度はJISによる鉛筆硬度の測定値を、それぞれ示す。

*実施例1	0.4%、100/100、3H
*実施例2	0.3%、100/100、2H
*実施例3	0.3%、100/100、3H
*比較例1	0.7%、100/100、H
*比較例2	0.9%、0/100、3H
*比較例3	0.6%、0/100、3H

#### 【0020】

【発明の効果】本発明の、透明プラスチックフィルム（または下地を設けた透明プラスチックフィルム）上に無機光学薄膜積層を設ける反射防止フィルムにおいて、無機光学薄膜積層のうち透明プラスチックフィルム（または下地を設けた透明プラスチックフィルム）に最近接する無機光学薄膜として $\text{SiO}_2\text{N}_2$ を採用することで、反射防止性能は勿論のこと、無機光学薄膜積層と透明プラスチックフィルム（または下地を設けた透明プラスチックフィルム）との密着性、反射防止性無機光学薄膜積層の表面硬度においても優れた反射防止フィルムが得られた。